





Process for developing irradiated radiation-sensitive recording materials

Patent number: DE4445820
Publication date: 1996-06-27
Inventor: ELSAESER ANDREAS DR [DE]; FRAS WERNER DR [DE]; BACHSTEIN JUTTA [DE]
Applicant: HOECHST AG [DE]
Classification:
- international: G03F7/32; G03G13/26; G03F7/039
- european: G03F7/32; G03F7/32A; G03G13/28
Application number: DE19944445820 19941221
Priority number(s): DE19944445820 19941221

Also published as:

 EP0720060 (A1)
 US5695903 (A1)
 JP8234449 (A)
 EP0720060 (B1)

Abstract not available for DE4445820

Abstract of corresponding document: **US5695903**

A process for developing irradiated radiation-sensitive recording materials using an aqueous-alkaline developer which contains compounds of the formula (I) (I) wherein A is H, Na, K, NH₄ or NR₄, where R is a substituted or unsubstituted alkyl radical, W and X, independently of one another are H or -CH₂-COOA, Y is H or COOA and Z is H or OH, wherein the compound of the formula (I) contains at least 3 COOA units.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 45 820 A 1**

⑥① Int. Cl.⁶:
G 03 F 7/32
G 03 G 13/26
// G 03 F 7/039

⑳ Aktenzeichen: P 44 45 820.7
㉑ Anmeldetag: 21. 12. 94
㉒ Offenlegungstag: 27. 8. 98

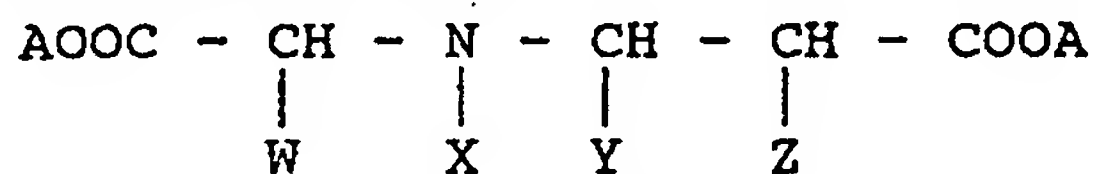
DE 44 45 820 A 1

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Elsäßer, Andreas, Dr., 65510 Idstein, DE; Fraß,
Werner, Dr., 65207 Wiesbaden, DE; Bachstein, Jutta,
65199 Wiesbaden, DE

⑤④ Verfahren zum Entwickeln bestrahlter, strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entwickeln bestrahlter, strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit einem wässrig-alkalischen Entwickler, der spezielle Verbindungen der Formel I



enthält, die bisher nur auf dem Wasch- und Reinigungsmittel-Sektor eingesetzt wurden.

DE 44 45 820 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entwickeln bestrahlter, strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler, der spezielle Verbindungen enthält.

Ein wäßrig-alkalischer Entwickler für strahlungsempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere solchen, aus denen Offsetdruckplatten hergestellt werden, muß eine Reihe von Forderungen erfüllen. Er soll ergiebig sein. Das bedeutet, die Entwicklungsleistung soll auch nach längerem Gebrauch und dadurch gesteigerter Belastung durch abgelöste Schichtbestandteile möglichst wenig abnehmen. Die sogenannte "Tongrenze", bei der der Entwickler verbraucht ist und die Schicht an den sogenannten Nichtbildstellen nur noch unvollständig ablöst, soll möglichst hoch liegen. Selbstverständlich soll er die Aufzeichnungsmaterialien möglichst schnell und vollständig entwickeln. Dies ist besonders wichtig bei der maschinellen Herstellung der Druckplatten in Verarbeitungsstraßen. Bedingt durch kurze Taktzeiten kann eine Entwicklungsdauer von deutlich weniger als 30 s notwendig sein.

Die Bereiche des Aufzeichnungsmaterials, die später die Druckfarbe annehmen (die sogenannten Bildstellen), sollen vom Entwickler möglichst wenig angegriffen werden. Nur dann ist gewährleistet, daß auch nach mehrmaligem Entwickeln, wie es beispielsweise beim Photocomposing möglich ist, keine Bildschädigung eintritt.

Beim Entwickeln sollen sich weder Schaum noch feste Niederschläge bilden. Letztere könnten die Entwicklungsgeräte verunreinigen und damit einen erhöhten Wartungsaufwand erforderlich machen oder sich gar auf dem entwickelten Aufzeichnungsmaterial absetzen.

Die Entwicklung soll zudem eine harte Gradation zulassen. Nur dann werden die Bildpunkte exakt von der Filmvorlage auf die Platte übertragen, wobei auch kleine Rasterpunkte einwandfrei wiedergegeben werden.

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist es von Vorteil, wenn der Entwickler in Form eines flüssigen oder festen Konzentrats angeboten werden kann, das erst der Verbraucher mit Wasser verdünnt. Die Härte des Wassers ist regional verschieden, was aber die Eigenschaften des gebrauchsfertigen Entwicklers nicht beeinflussen soll. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer geringen Empfindlichkeit gegen Wasserhärte.

Schließlich darf auch der Träger des Aufzeichnungsmaterials durch den Entwickler nicht angegriffen werden. Bei dem häufig für Druckplatten verwendeten Aluminiumträgermaterial soll insbesondere die Aluminiumoxidschicht beim Entwickeln intakt bleiben.

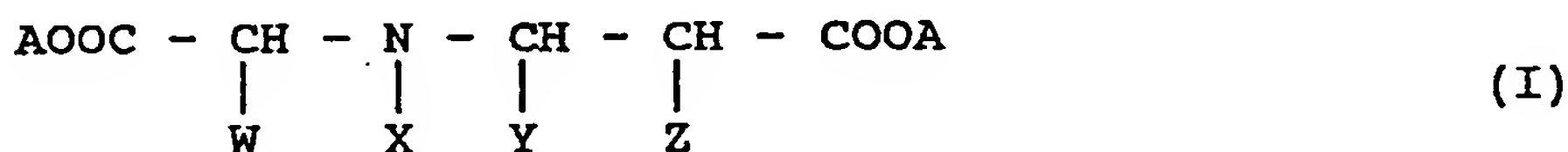
Mit den bisher bekannten Entwicklern ließen sich die genannten Forderungen nicht alle gleichzeitig erfüllen. Besonders die aus Konzentraten hergestellten Entwickler zeigten unbefriedigende Eigenschaften.

Überaus empfindlich gegen Wasserhärte sind die Entwickler, die als alkalisch reagierende Bestandteile Amine; Hydroxide, Phosphate, Silikate, Borate und Carbonate enthalten. Es wurde daher versucht, diesen Nachteil durch den Zusatz von Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Nitrilotriessigsäure bzw. der Salze dieser Verbindungen zu vermeiden. Die so veränderten Entwickler griffen wiederum den Träger stärker an. Auch der Zusatz von Di-, Tri- oder Polyphosphaten war nicht geeignet, die Abhängigkeit von der Wasserhärte zu reduzieren, da diese Verbindungen in den alkalischen Entwicklern hydrolysiert wurden.

In der DE-A 33 15 395 ist ein Konzentrat beschrieben, das ein Alkalisilikat und einen Chelatbildner enthält. Durch Verdünnen mit Leitungswasser wird daraus ein Entwickler für Aufzeichnungsmaterialien mit einem ortho-Chinondiazid in der lichtempfindlichen Schicht. Der Chelatbildner verhindert, daß die im Leitungswasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumionen mit dem Alkalisilikat unter Bildung von unlöslichem Material reagieren. Als Chelatbildner sind organische Phosphonsäuren und Phosphonotricarbonsäuren, wie Aminotrimethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, bevorzugt. Diese Chelatbildner sind jedoch biologisch nicht abbaubar.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zum Entwickeln strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, bei dem die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr auftreten.

Überraschenderweise ließ sich diese Aufgabe lösen durch die Verwendung von Verbindungen, die eigentlich Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zum Entwickeln bestrahlter, strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit einem Entwickler, der mindestens eine in wäßriger Lösung alkalisch reagierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß dem Entwickler mindestens eine Verbindung gemäß Formel I



zugesetzt wird, worin

A H, Na, K, NH₄ oder NR₄ ist, wobei

R ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-Rest ist,

W und X unabhängig voneinander H oder —CH₂—COOA sind,

Y H oder COOA und

Z H oder OH ist,

mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel I mindestens 3 COOA-Einheiten aufweist.

Alle Verbindungen der Formel I sind biologisch abbaubar. Die alkalisch reagierende Verbindung ist bevorzugt ein Amin, Hydroxid, Silikat, Phosphat, Borat oder Carbonat. Bevorzugte Amine sind Ethyl-, Diethyl- und Triethylamin, Ethanolamin, Di- und Triethanolamin, Ethylendiamin und Morpholin. Bevorzugte Hydroxide sind (C₁—C₁₀)Alkylammoniumhydroxide sowie Di-, Tri- und Tetra(C₁—C₁₀)alkylammoniumhydroxide. Bevorzugte Silikate sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumsilikate sowie die entsprechenden Di-, Tri- und Polysilikate.

Bevorzugte Phosphate bzw. Borate sind Natrium-, Kalium- und Ammonium-phosphate bzw. -hydrogenphosphate und -dihydrogenphosphate sowie die entsprechenden Ortho und Tetraborate. Bevorzugte Carbonate sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonate- bzw. -hydrogencarbonate. Von allen alkalisch reagierenden Verbindungen sind die Alkalisilikate am besten geeignet.

Der Anteil der alkalisch-reagierenden Verbindung(en) ist auf die Art des Aufzeichnungsmaterials abzustimmen. Er liegt in der Regel bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers. Bei den festen oder flüssigen Konzentraten liegt der Anteil entsprechend höher. 5

In den Verbindungen der Formel I ist A bevorzugt H oder Na. Im Fall $X = CH_2-COOA$ ist bevorzugt $W = Y = H$. Ist andererseits $X = H$, dann ist bevorzugt $W = CH_2-COOA$ und $Y = COOA$. Der Anteil der Verbindung(en) der Formel I richtet sich nach der Art des zu verarbeitenden Aufzeichnungsmaterials. Allgemein beträgt er 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers. 10

Gemische, die Verbindungen der Formel I enthalten, gehören bereits zum Stand der Technik. So ist in der EP-A 0 356 974 ein Waschmittel beschrieben, das als Enthärter 2 bis 25 Gew.-% an β -Alanin-N,N-diessigsäure (= N,N-Biscarboxymethyl-p-alanin; Formel I, $A = W = Y = Z = H$, $X = CH_2-COOA$) enthält. Ein Reinigungsmittel, das ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt von etwa 90°C und N-(3-Hydroxy-succinyl)-asparaginsäure (= N-(1,2-Dicarboxy-ethyl)-3-hydroxy-asparaginsäure; Formel I, $A = X = H$, $W = CH_2-COOA$, $Y = COOA$, $Z = OH$), β -Alanin-N,N-diessigsäure oder Iminodibernsteinsäure (Formel I, $A = X = Z = H$, $W = CH_2-COOA$, $Y = COOA$) enthält, ist in der EP-A 0 513 948 offenbart. In dem Waschmittel gemäß der EP-A 0 509 382 dienen die drei letztgenannten Verbindungen als Stabilisatoren für das darin ebenfalls enthaltene Bleichmittel. In der EP-A 0 504 091 ist schließlich ein phosphatfreies Geschirrspülmittel genannt. Es umfaßt Isoserin-N,N-diessigsäure (= N,N-Bis-carboxymethyl-isoserin; Formel I, $A = W = Y = H$, $Z = OH$, $X = CH_2-COOA$). Isoserin-N,N-diessigsäure ist, zusammen mit einem anionischen oder nicht ionischen oberflächenaktiven Mittel und einem organischen Lösemittel, auch in dem Reinigungsmittel gemäß der EP-A 0 511 091 enthalten. 20 25

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Entwickler kann darüber hinaus je nach Art der zu verarbeitenden Aufzeichnungsmaterialien weitere Additive enthalten. Sollen sehr kurze Entwicklungszeiten erreicht werden, dann ist der Zusatz von wasserlöslichen organischen Lösemitteln, wie Alkoholen, speziell Glykolether, nützlich. Gleiches gilt bei der Entwicklung negativ arbeitender und elektrophotographischer Aufzeichnungsmaterialien. Ein lösemittelhaltiger Entwickler greift die Bildstellen jedoch stärker an. Der Anteil an organischem Lösemittel muß daher sorgfältig optimiert werden. Allgemein liegt er unter 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers. Weiterhin kann der Entwickler eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindung(en) zur Einstellung einer bestimmten Oberflächenspannung enthalten. Insbesondere bei Sprühantrag ist eine Oberflächenspannung von weniger als 50 mN/m vorteilhaft, um eine rasche Benetzung der Kopierschicht zu gewährleisten. Grundsätzlich sind dafür kationische und anionische, aber auch zwitterionische und nicht ionische Tenside oder Tensidkombinationen geeignet. 30 35

Bei Aufzeichnungsmaterialien, deren Träger besonders empfindlich gegen alkalische Entwickler sind, wie anodisierte Aluminiumfolie, ist die Zugabe von Korrosionsinhibitoren vorteilhaft. Hierfür haben sich insbesondere ionisierbare Verbindungen von Elementen der 2. oder 3. Hauptgruppe sowie der 3. Nebengruppe des Periodensystems bewährt. Besonders bevorzugt sind Hydroxide, Halogenide, Sulfate, Nitrate, Acetate, Lactate, Lävulinate, Malonate oder Fumarate des Calciums, Strontiums oder Bariums. Gleichfalls geeignet sind: Lithiumhydroxid, -chlorid, -bromid, -nitrat, -carbonat oder -sulfat. 40

Enthält der Entwickler (oder die strahlungsempfindliche Schicht) Additive, die während der Entwicklung Niederschläge bilden können, sollten hydrotrope Substanzen, wie Arylsulfonate, -carboxylate oder Phosphatester, zugefügt werden. Schaum- und Fladenbildung verhindert auch die Zugabe von O-Carboxymethyl- oder O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol mit 2 bis 500 Ethylenglykol-Einheiten. Sind größere Mengen an Tensiden im Entwickler enthalten, so wird dem Entwickler zweckmäßig noch ein Antischaummittel zugesetzt. 45

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für eine Reihe von Aufzeichnungsmaterialien. Entsprechend der Art der strahlungsempfindlichen oder photoleitfähigen Schicht können sie eingeteilt werden in 50

1. solche mit einer positiv oder negativ arbeitenden Schicht auf Basis von Diazoverbindungen,
2. solche mit einer positiv oder negativ arbeitenden Schicht, die Verbindungen enthält, die unter der Einwirkung aktinischer Strahlung Säure produzieren und Verbindungen, die durch die Säure gespalten werden,
3. solche mit einer negativ arbeitenden Schicht, die polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Verbindungen und Photopolymerisationsinitiatoren enthält, und
4. solche mit einer positiv arbeitenden Schicht, die Photohalbleiter oder ein Gemisch von Photohalbleitern und Sensibilisatoren enthält. 55

In den genannten strahlungsempfindlichen oder photoleitfähigen Schichten ist im allgemeinen auch ein in wäßrigalkalischer Lösung lösliches, filmbildendes Polymer als Bindemittel enthalten. Es besitzt funktionelle Gruppen, bevorzugt $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO(OH)_2$, $-SH$, $-OH$ und $-NH_2$. Hierzu zählen insbesondere Polykondensate von Phenolen mit Aldehyden, speziell Novolakharze. Der Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen beträgt bevorzugt etwa 2 bis 9 mmol pro Gramm des Bindemittels. Daneben sind auch Homo- oder Copolymere des ortho-, meta- oder para-Hydroxystyrols geeignet. Die Hydroxystyrol-Einheiten können noch weiter substituiert sein, insbesondere mit Alkyl- oder Alkoxygruppen. Verwendbar sind auch Homo- oder Copolymere mit Einheiten aus Acrylsäure- bzw. Methacrylsäuredihydroxyphenylester oder -trihydroxyphenyle- 60 65

ster, N-Dihydroxyphenyl- oder N-Trihydroxyphenyl-acrylamid bzw. -methacrylamid. Die weiteren Einheiten in den Copolymeren sind beispielsweise Einheiten aus Styrol, α -Methyl-styrol, Brom- oder Chlorstyrol, (C₁—C₄)alkyl-vinyl-ether, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Maleinsäureanhydrid. Als Bindemittel sind auch Homo- und Copolymere mit Einheiten aus N-Hydroxyphenyl- oder N-Acetoxyphenyl-maleimid geeignet. Als Comonomere kommen hier insbesondere Hydroxy- und Acetoxystyrol in Frage. Schließlich lassen sich auch 1 : 1-Copolymere aus Maleimid und Alkyl-vinyl-ethern verwenden. Gut geeignet sind auch Homo- oder Copolymere mit Hydroxystyrol-Einheiten, die mit Alkan- oder Cycloalkansulfonylisocyanaten umgesetzt wurden. Diese Polymere enthalten entsprechend Sulfonylurethangruppen der Formel $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$, wobei R für Alkyl oder Cycloalkyl steht. Die 1 : 1-Copolymere wie auch die Polymere mit den Sulfonylurethangruppen enthalten N—H

acide Gruppen.
Die positiv arbeitende Schicht vom Typ 1 enthält in der Regel 1,2-Chinondiazide, bevorzugt Ester und Amide von 1,2-Naphthochinondiazidsulfonsäuren, besonders bevorzugt Ester aus 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und Polyhydroxyaromaten, wie Dihydroxy- oder Trihydroxybenzophenon. Die bestrahlten Bereiche sind in dem wäßrig-alkalischen Entwickler löslich, so daß ein positives Bild zurückbleibt. Aus der normalerweise positiv arbeitenden Schicht kann durch zusätzliche Verfahrensschritte auch ein negatives Bild erhalten werden. Für ein solches Umkehrverfahren eignen sich besonders Schichten, die 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonsäureester enthalten. Verbindungen, wie 2-Diethylamino-4,6-diethoxy-[1,3,5]triazin erhöhen den Spielraum bei der thermischen Nachbehandlung. Auch Umsetzungsprodukte von monofunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol-monoalkylether, mit monofunktionellen Isocyanaten, wie Phenylisocyanat, erhöhen den Bildumkehrspielraum. Sie bewirken ferner, daß die Bildbereiche nach der Konvertierung weniger vom Entwickler angegriffen werden. Die negativ arbeitende Schicht vom Typ 1 enthält beispielsweise Kondensationsprodukte von Diphenylamin-4-Diazoniumsalzen mit Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd, oder Polymere mit seitenständigen Diazoniumseinheiten (US-A 4 581 313).

Die säurebildende Verbindung in der positiv arbeitenden Schicht vom Typ 2 ist bevorzugt ein Phosphonium-, Sulfonium-, Jodonium- oder Diazoniumsalz, ein 1,2-Chinondiazid, eine Organometall/Organohalogen-Kombination oder eine organische Halogenverbindung, besonders bevorzugt ein halogenmethylsubstituiertes [1,3,5]Triazin. Bevorzugt sind solche Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalze, die in organischen Lösemitteln löslich sind. Das trifft speziell auf die Hexafluorophosphate und Tetrafluoroborate zu. Grundsätzlich sind alle auch als Radikalstarter bekannten organischen Halogenverbindungen, die bei Bestrahlung Halogenwasserstoffsäure bilden, geeignet. Dies sind bevorzugt solche, in denen mindestens ein Halogenatom gebunden ist an ein Kohlenstoffatom, das Teil einer aliphatischen Kette oder eines aromatischen Rings ist. Zu diesen Verbindungen zählen s-Triazine, die mit Halogenmethylgruppen, insbesondere Trichlormethylgruppen, und mit einem aromatischen bzw. ungesättigten Rest substituiert sind. Ebenso geeignet sind 2-Trichlormethyl-[1,3,4]oxadiazole. Die spektrale Empfindlichkeit der sogenannten Photosäuregeneratoren kann durch dem Fachmann bekannte Sensibilisatoren beeinflusst werden.

Als säurespaltbare Verbindungen in der Schicht vom Typ 2 haben sich vor allem folgende Verbindungsklassen bewährt:

- a) solche mit mindestens einer Orthocarbonsäureester- und bzw. oder Carbonsäureamidacetalgruppe, wobei die Verbindungen auch polymeren Charakter haben und die genannten Gruppen in der Hauptkette oder seitenständig auftreten können,
- b) oligomere oder polymere Verbindungen mit wiederkehrenden Acetal- und/oder Ketalgruppen in der Hauptkette,
- c) Verbindungen mit mindestens einer Enolether- oder N-Acyliminocarbonatgruppe,
- d) cyclische Acetale oder Ketale von β -Ketoestern oder -amiden,
- e) Verbindungen mit Silylethergruppen,
- f) Verbindungen mit Silylenolethergruppen,
- g) Monoacetale bzw. Monoketale von Aldehyden bzw. Ketonen, deren Löslichkeit im Entwickler zwischen 0,1 und 100 g/l beträgt,
- h) Ether auf der Basis tertiärer Alkohole,
- i) Carbonsäureester und Carbonate, deren Alkoholkomponente ein tertiärer Alkohol, ein Allylalkohol oder ein Benzylalkohol ist, und
- j) N,O-Polyacetale.

Es können auch Mischungen der vorgenannten säurespaltbaren Komponenten eingesetzt werden.

Auch aus der Schicht vom Typ 2 kann durch zusätzliche Verfahrensschritte ein negatives Bild erhalten werden. Dazu wird das bestrahlte Aufzeichnungsmaterial vor dem Entwickeln noch erhitzt und dann ganz flächig bestrahlt.

Die negativ arbeitende Schicht vom Typ 3 enthält bevorzugt eine Kombination aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer, insbesondere einem Acryl- oder Methacrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols, und einem Photoinitiator oder eine Kombination aus einer Verbindung, die in Gegenwart von Säure zur Polyaddition befähigt ist, beispielsweise einer Epoxyverbindung, und einer Verbindung, die bei Bestrahlung starke Säure bildet. In diesen Schichten werden als alkalilösliche Bindemittel bevorzugt Polykondensate oder Polymere mit seitenständigen Carboxygruppen verwendet. Als Bindemittel können in den negativ arbeitenden Gemischen im Prinzip dieselben Harze eingesetzt werden wie oben beschrieben, bevorzugt werden jedoch Harze mit seitenständigen Carboxylgruppen.

Unter "Entwickeln" versteht der Fachmann bei elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien (diese enthalten eine Schicht des oben genannten Typs 4) das Sichtbarmachen des durch Bestrahlen hergestellten

elektrostatischen Ladungsbildes durch Aufbringen eines (trockenen) Tonerpulvers. Die Tonerpartikel werden dann durch Einbrennen fixiert. Das nachfolgende Entfernen der nicht-betonerten Bereiche der Schicht wird zur Unterscheidung davon als "Entschichten" bezeichnet. Der Einfachheit halber wird in der vorliegenden Erfindung stets nur von "Entwickler(lösungen)" gesprochen, gemeint sind aber ebenso auch "Entschichter(lösungen)".

Elektrophotographische Schichten vom Typ 4 sind beispielsweise in der EP-A 0 157 241 und der EP-A 0 324 180 beschrieben. Als alkalilösliche Bindemittel enthalten diese Schichten bevorzugt Polymere oder Polykondensate mit seitenständigen Carboxy- oder phenolischen Hydroxygruppen.

Alle Schichten vom Typ 1 bis 4 können für spezielle Erfordernisse, wie Flexibilität, Haftung und Glanz, außerdem noch Substanzen wie Polyglykole, Celluloseether (z. B. Ethylcellulose) oder Netzmittel zugesetzt werden. Schließlich können sie noch Farbstoffe oder feinteilig dispergierte Pigmente enthalten.

Als Trägermaterial für Schichtdicken unter ca. 10 µm werden meist Metalle verwendet. Für Offsetdruckplatten wird gewöhnlich walzblankes, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisiertes Aluminium eingesetzt, das zudem noch chemisch (z. B. mit Polyvinylphosphonsäure, Silikaten, Phosphaten oder Hexafluorzirkonaten) vorbehandelt sein kann.

Die Beschichtung des Trägermaterials erfolgt in bekannter Weise durch Aufschleudern, Sprühen, Tauchen, Walzen, mittels Breitschlitzdüsen, Rakeln oder durch Gießer-Antrag.

Nach dem Auftragen der Schicht wird das Aufzeichnungsmaterial je nach Schichttyp bildmäßig und gegebenenfalls vollflächig bestrahlt. Übliche Strahlungsquellen sind anwendungsbedingt z. B. Röhrenlampen, Xenonimpuls Lampen, metallhalogeniddotierte Quecksilberdampf-Hochdrucklampen und Kohlebogenlampen. In automatischen Verarbeitungsanlagen bevorzugt man Laser, wie Argon- oder Krypton-Ionen-Laser. Auch Elektronen- oder Röntgenstrahlung kann zur Bilderzeugung verwendet werden.

Die anschließende Entwicklung mit den vorgenannten Lösungen erfolgt bevorzugt in Sprüh-, Stau- oder Tauchbad-Entwicklungsgeräten bei Temperaturen von 18 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 40°C. Die Entwicklungsdauer beträgt allgemein 5 s bis 1 min.

An diese Entwicklung können sich weitere Verarbeitungsschritte anschließen. Beispielsweise können Druckplatten mit einer (sauren) Hydrophilierungslösung behandelt oder mit einer Konservierungsschicht versehen werden. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit beim Druck sowie der Resistenz gegen Auswaschmittel, Korrekturmittel und UV-härtbare Druckfarben können die entwickelten Platten kurzzeitig erhitzt werden. Vor dem Erhitzen können auch sogenannte Einbrenngummierungen aufgetragen werden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den folgenden Beispielen angegeben. Gt bedeutet Gewichtsteil(e) und Vergleichsbeispiele sind mit * gekennzeichnet.

Herstellung strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien

Auf wie jeweils angegeben aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und schließlich mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien wurden die nachfolgend beschriebenen Beschichtungslösungen aufgebracht. Zusätzlich erhielten die mit den Lösungen 3 und 6 beschichteten Materialien eine nicht lichtempfindliche Deckschicht von 2,0 µm aus Polyvinylalkohol (K-Wert 4, Restacetylgruppengehalt 12%), dem 3 Gew.-% (bezogen auf Feststoffgehalt) eines Kieselgelfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße von 3 µm zugesetzt wurden.

Diese Deckschicht dient bei photopolymerisierbaren Kopierschichten als Sauerstoffbarriere; bei positiv arbeitendem Material auf der Basis säurespaltbarer Verbindungen verbessert sie die Lagerstabilität und erweitert den Nacherwärmungsspielraum.

Positiv arbeitendes Aufzeichnungsmaterial (Photoleiter)

Die Beschichtungslösung 1 aus

6,00 Gt eines Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymers (molares Verhältnis der Monomere 1,2 : 1), modifiziert durch Umsetzung mit Butanol (Säurezahl: 180; mittleres Molekulargewicht M_w : 150.000, bestimmt durch Gel-permeationschromatographie = GPC),

4,00 Gt 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol,

0,01 Gt Rhodamin FB (Color Index No. 45 170),

0,01 Gt Astrazonorange R (C.I. 48 040) und

89,98 Gt eines Gemisches aus Methylethylketon und Propylenglykol-monomethylether (65 : 55)

wurde auf eine in Salpetersäure aufgerauhte und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 3 min Trocknen bei 140°C betrug das Schichtgewicht 6 g/m².

Negativ arbeitendes Aufzeichnungsmaterial (Diazo)

Die Beschichtungslösung 2 aus

2,50 Gt eines Methacrylsäure/Methyl-methacrylat/Glycerin-monomethacrylat-Terpolymers (20 : 30 : 50; mittleres Molekulargewicht M_w : 24.000, bestimmt durch GPC),

0,50 Gt eines Diazoniumsalz-Polykondensationsproduktes aus 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,

0,09 Gt Victoriareinblau FGA (Basic Blue 81), 0,07 Gt Phenylphosphonsäure,

0,10 Gt eines Kieselgelfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße von 3 µm und

96,74 Gt eines Gemisches aus Tetrahydrofuran und Ethylenglykolmonomethylether (40 : 60)

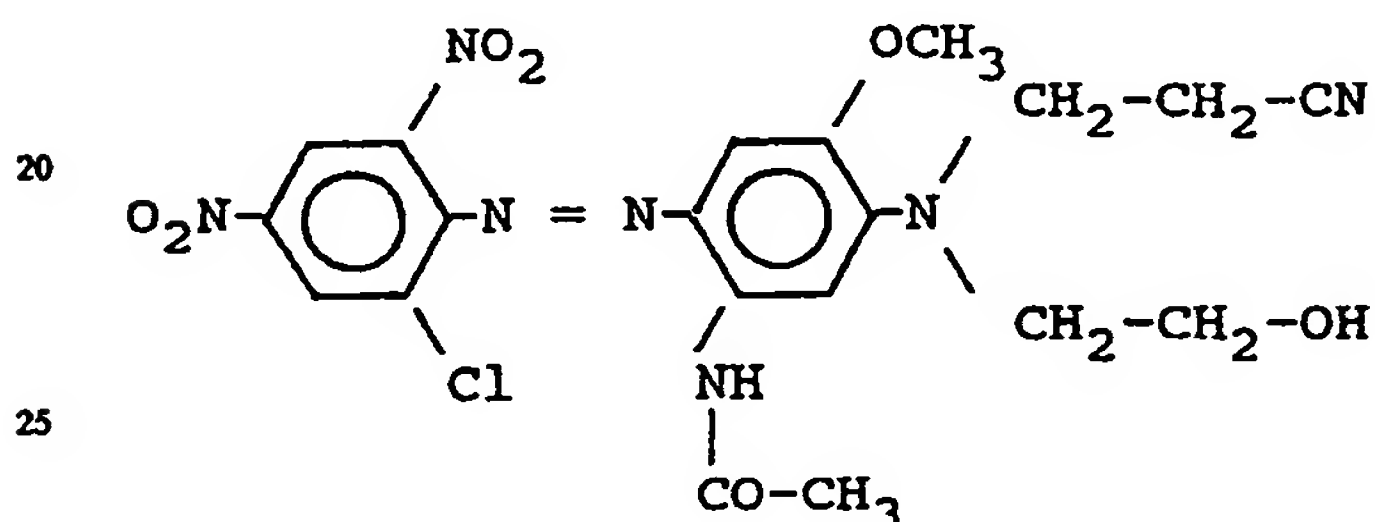
wurde auf eine in Salzsäure aufgerauhte und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug das Schichtgewicht 1,8 g/m².

5

Negativ arbeitendes Aufzeichnungsmaterial (Photopolymer)

Die Beschichtungslösung 3 aus

- 10 10,00 Gt eines Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymers (Gewichtsverhältnis 29,1 : 70,9; Säurezahl: 190; mittleres Molekulargewicht M_w : 28.000, bestimmt durch GPC),
 3,20 Gt Trimethylolpropan-triacrylat,
 0,08 Gt 9-Phenyl-acridin,
 0,05 Gt Dibenzalacetone,
 15 0,07 Gt eines blauen Farbstoffs der Formel



und

- 30 86,6 Gt eines Gemisches aus Methylethylketon und Propylenglykol-monomethylether (65 : 55)

wurde auf eine naßgebürstete und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 2 min Trocknen bei 110 °C betrug das Schichtgewicht 2,5 g/m².

35

Konvertierbares Aufzeichnungsmaterial (Diazo)

Die Beschichtungslösung 4 aus

- 40 8,50 Gt eines m-Kresol/Formaldehyd-Novolaks (mittleres Molekulargewicht M_w : 6.000, bestimmt durch GPC),
 1,70 Gt eines Esters aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon und 2,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid,
 0,06 Gt 2,4-Bis-trichlormethyl-6-stilben-4-yl-[1,3,5]triazin,
 0,07 Gt Kristallviolett (C.I. 42 555),
 0,10 Gt Kieselgelfüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3 µm und
 45 89,53 Gt eines Gemisches aus Propylenglykol-monomethylether und Tetrahydrofuran (50 : 50)

wurde auf eine in Salzsäure aufgerauhte und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 2 min Trocknen bei 125 °C betrug das Schichtgewicht 2,0 g/m².

50

Positiv arbeitendes Aufzeichnungsmaterial (Diazo)

Die Beschichtungslösung 5 aus

- 55 7,50 Gt eines Polymeren aus (2-Hydroxyphenyl)methacrylat/Styrol-Copolymers (80 : 20; mittleres Molekulargewicht M_w : 18.000, bestimmt durch GPC),
 2,00 Gt eines Esters aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon und 2,7 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,
 0,25 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid
 0,40 Gt 2,4-Dihydroxy-benzophenon,
 60 0,07 Gt Kristallviolett (C.I. 42 555),
 0,20 Gt Kieselgelfüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 4 µm und
 89,58 Gt eines Gemisches aus Methylethylketon und Propylenglykol-monomethylether (65 : 55)

65 wurde auf eine naßgebürstete, zusätzlich in Salzsäure aufgerauhte und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 2 min Trocknen bei 125 °C betrug das Schichtgewicht 2,4 g/m².

Positiv arbeitendes Aufzeichnungsmaterial (mit säurespaltbarer Komponente)

Die Beschichtungslösung 6 aus

7,00 Gt eines 4-Hydroxy-styrol/Methylmethacrylat-Copolymers (70 : 30; mittleres Molekulargewicht M_w : 20.000, bestimmt durch GPC),
2,00 Gt eines Kondensationsproduktes aus 2-Ethyl-butyraldehyd und Triethylenglykol (mittleres Molekulargewicht : 2900, bestimmt durch GPC),
0,11 Gt 2,4-Bis-trichlormethyl-6-stilben-4-yl-[1,3,5]-triazin,
0,40 Gt Bis-(4-Hydroxy-phenyl) -sulfon,
0,07 Gt Kristallviolett (C.I. 42 555) und
90,42 Gt eines Gemisches aus Methylethylketon und Propylenglykol-monomethylether (65 : 55)

wurde auf eine in Salzsäure aufgerauhte und anschließend anodisierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach 2 min Trocknen bei 125°C betrug das Schichtgewicht 2,2 g/m².

Beispiel 1

Das mit der Beschichtungslösung 1 hergestellte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial wurde im Dunkeln mit einer Corona auf -550 V aufgeladen und dann in Projektion mit 8 Halogenlampen von jeweils 500 Watt 15 s lang im Auflicht unter einer Positivpapiervorlage belichtet. Das entstandene latente Ladungsbild wurde dann mit Hilfe einer Magnetbürste mit einem Toner/Carrier-Gemisch (Toner auf der Basis eines Styrol/Butylacrylat-Copolymers mit einem Ladungssteuermittel auf Fettsäurebasis, angefärbt mit Ruß, mittlerer Teilchendurchmesser ca. 10 µm, Carrier auf Eisenbasis mit mittlerer Teilchengröße von ca. 100 µm, Mischungsverhältnis 2 : 98) betonert. Der schwarze Toner wurde hitzefixiert. Entschichtet wurde dann in einem Entschichtungsgerät mit einer Lösung gemäß Tabelle 1 bei 26°C und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,5 m/min (entsprechend ca. 15 s Einwirkzeit). Das entschichtete Aufzeichnungsmaterial wurde schließlich mit Wasser von 20 deutscher Härte (dH) im Umlauf gespült und mit einer handelsüblichen Gummierung (RC 795 der Hoechst AG) konserviert.

Tabelle 1

Zusammensetzung	A Gew. -%	B* Gew. -%
Ethanolamin	10,0	10,0
Phenylpolyglykol	10,0	10,0
Dikaliumhydrogenphosphat	2,0	2,0
Trisethanolammoniumsalz des N,N-Bis-carboxymethyl-β-alanins	1,0	-
vollentsalztes Wasser	77,0	78,0

Die Platten waren in beiden Fällen frei von Schleier, die Volltondeckung war gleichmäßig, das 34er Raster mit einer Flächendeckung von 8—95% bei A und 10—95% bei B wiedergegeben, Filmkanten, Halbtöne der Vorlage mit einer Schwarzdichte von <0,2 zeichneten nicht auf den Platten. Oxidschädigung war nicht erkennbar. Beim Entschichter A wurde nach der Verarbeitung von 1 m² Platte pro 100 ml Entschichter wurde nur eine geringe Verschmutzung der Wässerungsstation festgestellt. Dagegen verursachte der Entschichter B eine starke Verschmutzung aufgrund von Ausfällungen, die zum Teil den Nichtbildstellen der entschichteten Platten anhafteten und zu Druckstörungen führten.

Beispiel 2

Mit der Beschichtungslösung 2 hergestellte negativ arbeitende Aufzeichnungsmaterialien wurden in einem Kontaktkopierrahmen durch eine Negativ-Filmvorlage unter einer 5-kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm 30 s lang belichtet und dann in einem Entwicklungsgerät bei 24°C und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,4 m/min (= 20 s Entwicklungszeit) entwickelt. Nach der Verarbeitung von 1 m² Platte pro Liter Entwickler wurden jeweils 20 ml nachdosiert, um die Entwicklermenge konstant zu halten. Die Entwickler wurden durch 1 : 1-Verdünnung der Konzentrate gemäß Tabelle 2 mit Wasser erhalten:

Tabelle 2

5	Zusammensetzung	A*	B*	C*	D	E
10	Kaliumpelargonat	4	4	4	4	4
15	Polyvinylpyrrolidon	2	2	2	2	2
20	Pentatrium-triphosphat	0	3	3	0	0
25	Trinatriumsalz des N,N-Bis-carboxymethyl- isoserins	0	0	0	5	5
30	Phenoxyethanol	5	5	5	5	5
35	Dodecylbenzolsulfonat	3	3	3	3	3
40	KOH	3	3	3	3	3
45	Siliconentschäumer	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
50	vollentsalztes Wasser	ad 100				

Die mit C und E bezeichneten Konzentrate unterscheiden sich von B und D nur durch eine zweiwöchige Lagerzeit bei 50°C vor der Weiterverarbeitung.

Die entwickelten Platten waren bei Druckbeginn in allen Fällen frei von restschichtbedingtem Schleier, die Volltöne ohne Ausbrüche oder Abtrag wiedergegeben, das 60er Raster mit einer Flächendeckung von 2–98% wiedergegeben, bei B bis E waren Halbtöne der Vorlage mit einer Schwarzdichte von <0,45 als Volltöne und solche mit einer Schwarzdichte >1,2 schichtfrei wiedergegeben, bei A waren Grauhaltöne mit einer Schwarzdichte von <0,6 als Volltöne und solche mit einer Schwarzdichte >1,5 schichtfrei wiedergegeben, Oxidschädigung war nicht erkennbar.

Bei den Entwicklern B, D und E waren nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro 50 ml Entwickler nur geringe Beläge auf Walzen und Bürsten im Entwicklungsgerät feststellbar, während bei Verwendung der Entwickler A und C eine starke Verschmutzung durch Ausfällungen resultierte. Weiterhin waren in diesen beiden Fällen die Halbtöne bei Testende um eine Dichtestufe voller wiedergegeben (Dichteinkremente 0,15).

Der Versuch zeigt die bessere Stabilität der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Entwicklerzusammensetzungen.

Beispiel 3

Die mit der Beschichtungslösung 4 hergestellten konvertierbaren Aufzeichnungsmaterialien wurden in einem Kontaktkopierahmen mit einer Negativfilmvorlage unter einer 5-kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm 50 s lang belichtet, in einem Durchlaufofen mit IR-Strahlung auf 145°C erhitzt, in einem Wasserbad abgekühlt, ganzflächig ohne Vorlage mit im UV-A-Bereich emittierenden Leuchtstofflampen ebenfalls im Durchlauf ausbelichtet und dann in einem Tauchbadentwicklungsgerät bei 24°C und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,0 m/min (= 20 s Entwicklungszeit) entwickelt. Die Entwickler wurden durch Auflösung der unten angegebenen Feststoffpulverkonzentrate in 20 l Leitungswasser der Härte 20 dH erhalten. Nach der Verarbeitung von 1 m² Platte pro Liter Entwickler wurden jeweils 20 ml Regenerat zudosiert. Die Regenerate wurden durch Auflösung der Feststoffkonzentrate in 10 l Leitungswasser erhalten.

Tabelle 3

Zusammensetzung	A*	B	C*
Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetra-essigsäure	0 g	0 g	145 g
Tetranatriumsalz der N-(1,2-Dicarboxyethyl)-3-hydroxy-asparaginsäure	0 g	300 g	0 g
Na ₂ SiO ₃ x 5 H ₂ O	1800 g	1800 g	1800 g

Die entwickelten Platten waren in allen Fällen frei von Schleier, die Volltöne ohne Ausbrüche oder sonstige Schädigungen durch Schichtabtrag wiedergegeben, das 60er Raster mit einer Flächendeckung von 2—98% wiedergegeben, Halbtöne der Vorlage mit einer Schwarzdichte von <0,3 bei A und C, bei B von <0,45 als Volltöne und solche mit einer Schwarzdichte > 1,35 schichtfrei wiedergegeben. Oxidschädigung war bei den im Entwickler C verarbeiteten Platten in Form weißer Aufhellungen auf der Plattenvorderseite und in Form eines weißen Belags in den Randzonen der Plattenrückseite erkennbar.

Lediglich beim Entwickler B waren nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro 100 ml Entwickler nur geringe Walzen- und Bürstenbelegung im Entwicklungsgerät sichtbar, während bei Verwendung von Entwickler A und C eine starke Verschmutzung gegeben war. Weiterhin waren im Falle A und C die Nichtbildstellen der entwickelten Platten häufig durch adsorbierte Schmutzpartikel verunreinigt.

Beispiel 4

Mit Aufzeichnungsmaterialien, die mit den Beschichtungslösungen 3 und 5 hergestellt waren, wurde eine Positiv-Negativ-Mischverarbeitung durchgeführt.

Die Aufzeichnungsmaterialien werden in einem Kontaktkopierrahmen durch eine Filmvorlage unter einer 6-kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 120 cm belichtet (positiv 50 s, negativ 30 s), beim negativ arbeitenden Material die Polyvinylalkohol-Deckschicht mit Wasser teilweise abgespült, und dann in einem Entwicklungsgerät bei 24°C und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,2 m/min (= 20 s Entwicklungszeit) entwickelt. Nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro Liter Entwickler wurden jeweils 20 ml Regenerat zudosiert. Die Entwickler werden durch 1 : 3-Verdünnung (1 Teil Konzentrat, 3 Teile Wasser) der folgenden Konzentrate erhalten:

Tabelle 4

5	Zusammensetzung	A*	B*	C
		jeweils in Gew.-%		
	Kaliumdisilikat	13,4	13,4	13,4
	Kaliumhydroxid	7,0	7,0	7,0
10	Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure	0	2,5	0
15	Tetranatriumsalz der 2,2'-Iminodibernsteinsäure	0	0	2,5
	Kaliumbenzoat	0,5	0,5	0,5
	O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-600**	0,5	0,5	0,5
20	Siliconentschäumer	0,01	0,01	0,01
	vollentsalztes Wasser	ad 100		

25

** Polyethylenglykol-600 hat ein Molekulargewicht von 570 bis 630 und enthält durchschnittlich 12,5 bis 13,9 Ethylenglykol-Einheiten.

30

Die als Regenerate eingesetzten Lösungen waren bis auf den KOH-Gehalt, der 21,0% betrug, identisch mit diesen Rezepturen, verdünnt wurde ebenfalls im Verhältnis 1 : 3.

35

Die entwickelten Platten waren in allen Fällen frei von Schleier, die Volltöne ohne Ausbrüche wiedergegeben, das 60er Raster mit einer Flächendeckung von 2—98% bei der Positivplatte und 2—97% bei der Negativplatte wiedergegeben, Grauhaltöne mit einer Schwarzdichte von <0,45 waren bei den Positivplatten schichtfrei, bei den Negativplatten als Volltöne wiedergegeben.

40

Oxidschädigung zeigte sich mit den unter Beispiel 3 beschriebenen Erscheinungen bei Verwendung des Entwicklers B. Fladenbildung war in keinem Fall erkennbar.

Bei Entwickler C war nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro 100 ml Entwickler nur eine leichte Belegung der Auslaufwalze des Entwicklungsgerätes festzustellen, die sich leicht entfernen ließ, während bei den Entwicklern A und B deutlich stärkere Beläge auftraten, im Falle B resultierend aus dem Oxidabbau.

45

Beispiel 5

Mit Gemisch 6 hergestellte Aufzeichnungsmaterialien wurden in einem Kontaktkopierrahmen mit einer Negativfilmvorlage unter einer 5-kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm 15 s lang bestrahlt, in einem Durchlaufofen mit IR-Strahlung auf 80°C erhitzt, in einem Wasserbad abgekühlt und gleichzeitig die Deckschicht abgelöst, und dann in einem Tauchbadentwicklungsgerät bei 24°C und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,0 m/min (= 20 s Entwicklungszeit) entwickelt. Die Zusammensetzung der Entwickler ist unten angegeben. Nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro Liter Entwickler wurde jeweils 20 ml Regenerat zudosiert. Die Regenerate wurden erhalten durch Zugabe von 0,7 mol Kaliumhydroxid auf 1 l des jeweiligen Entwicklers.

55

60

65

Tabelle 5

Zusammensetzung	A*	B	C*
	in Gew.-%		
Trinatrium-Salz des N,N-Bis-carboxymethyl- β -alanins	0	0,4	0
Lävulinsäure	0	0	0,2
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$	0,04	0,04	0,04
Natriumtetraborat $\times 10 \text{H}_2\text{O}$	1,2	1,2	1,2
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$	7,8	7,8	7,8
vollentsalztes Wasser	ad 100		

Alle Entwickler wurden vor Einsatz 2 Wochen bei 50°C gelagert. Danach wies der Entwickler A eine starke, der Entwickler C eine leichte Trübung auf, Entwickler B blieb klar.

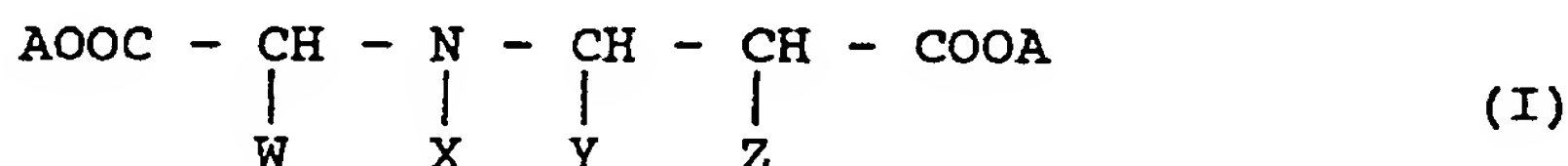
Die entwickelten Platten waren in allen Fällen frei von Schleier, die Volltöne ohne Ausbrüche oder sonstige Schädigungen durch Schichtabtrag wiedergegeben, das 60er Raster mit einer Flächendeckung von 2–98% wiedergegeben, Halbtöne der Vorlage mit einer Schwarzdichte von <0,45 waren schichtfrei und solche mit einer Schwarzdichte > 1,20 bei B und > 1,35 bei A und C als Vollton wiedergegeben.

Oxidschädigung war bedingt durch den $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Zusatz bei keinem der Entwickler zu beobachten.

Bei den Entwicklern A und C hatte sich nach Verarbeitung von 1 m² Platte pro 100 ml Entwickler ein Niederschlag gebildet, der sich am Boden des Entwicklungsgerätes sammelte, bei Entwickler B waren nur geringe Spuren eines Niederschlags zu bemerken. Durch Redeposits war insbesondere gegen Testende eine Vielzahl der in A und C verarbeiteten Platten verunreinigt nach der Entwicklung, so daß der im Druck punktuell auftretende Ton mit Plattenreiniger (RC 96 der Hoechst AG) auf den Platten entfernt werden mußte.

Patentansprüche

- Verfahren zum Entwickeln bestrahlter, strahlungsempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit einem Entwickler, der mindestens eine in wäßriger Lösung alkalisch reagierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß dem Entwickler mindestens eine Verbindung gemäß Formel I



zugesezt wird, worin

A H, Na, K, NH₄ oder NR₄ ist, wobei R ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-Rest ist,

W und X unabhängig voneinander H oder -CH₂-COOA sind,

Y H oder COOA und

Z H oder OH ist,

mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel I mindestens 3 COOA-Einheiten aufweist.

- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch reagierende Verbindung ein Amin, Hydroxid, Silikat, Phosphat, Borat oder Carbonat, bevorzugt ein Alkalisilikat, ist.

- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der alkalisch reagierenden Verbindung(en) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers, beträgt.

- Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel I A = H oder Na ist.

- Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß W = Y = H ist, wenn X = CH₂-COOA ist, und W = CH₂-COOA und Y = COOA sind, wenn X = H ist.

- Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Verbindung(en) der Formel I 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers, beträgt.

- Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwickler zusätzlich ein organisches Lösemittel, ein anionisches, kationisches, zwitterionisches oder nichtionisches Tensid, einen Korrosionsinhibitor, eine hydrotrope Verbindung, ein O-Carboxymethyl- oder O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol mit 2 bis 500 Ethylenglykoleinheiten und/oder ein Antischaummittel enthält.
- Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsmaterialien bei 18 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 40°C, 5 s bis 1 min lang entwickelt werden.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.